

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Bescheinigung

Die Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG in Frankfurt am Main/Deutschland
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Katalysatorsystem"

am 21. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die Targor GmbH in Mainz/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 08 F 4/646 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Brand

Aktenzeichen: 199 17 985.9



Katalysatorsystem

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphologie erzielt.

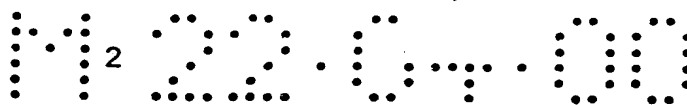
Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

MAO als wirksamer Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“, Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $LMX^+ XA^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0 520 732 beansprucht.

EP-A-0 558 158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+ [B(C_6H_5)_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp_2ZrMe_2 liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion $Cp_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US-A-5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ durch



Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei.

EP-A-0 426 637 nutzt ein Verfahren in dem das Lewis-saure CPh_3^+ Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis der oben genannten Borat-Anionen ist in WO 91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brønsted sauren, quaternären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluorphenylborat, auf einem anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert.

Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweisen homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat. Im WO96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

Es war daher wünschenswert ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor bereits aktiviert ist oder erst im Polymerisationsautoklav aktiviert wird.

Die Aufgabe bestand darin ein Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe



Polymersationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie garantiert. Zudem war ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems zu entwickeln, das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem Einschleusen oder aber erst im Polymerisationsautoklav durchzuführen.

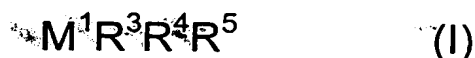
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem und ein Verfahren zur Herstellung von diesem. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems in der Herstellung von Polyolefinen, sowie ein entsprechendes Polymerisationsverfahren.

10

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- A) mindestens ein Metallocen,
- B) mindestens eine Lewis Base der Formel I



15

worin

R^3, R^4, R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -

Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste R^3, R^4 und R^5 über C_2 - C_{20}

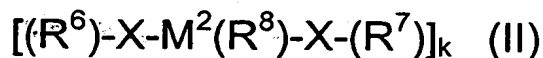
Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

20

M^1 ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

- C) mindestens einen Träger
- D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

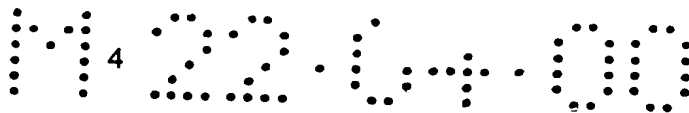
25



worin

R^6, R^7 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine SiR_3^9 -Gruppe bedeutet,

30



wobei R^9 eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sein kann,

5 R^8 kann gleich oder verschieden zu R^6 und R^7 , ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine $OSi(R^9)_3$ -Gruppe bedeutet,

10 X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,

M^2 ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet

15 aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

Die Verbindungen der Formel (II) können als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Der Index k ist das Ergebnis Lewis Säure-Base Wechselwirkungen der erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (II),

20 wobei diese untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden.

Zudem sind besonders bevorzugt Verbindungen in denen M^2 Aluminium oder Bor ist.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Triethylamin, Triisopropylamin,

25 Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin,

N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin

30 Bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindung der Formel (II), sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff Atom oder eine NH-Gruppe ist und die Reste R^6 und R^7 ein borfreier C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann,

insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte C_6 - C_{30} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-

- 5 bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl: Ebenfalls bevorzugt für R^6 und R^7 sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R^6 und R^7 die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 4-(trifluor-
- 10 methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(pentafluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

R^8 ist besonders bevorzugt ein borfreier C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1 - C_{30} -

- 15 Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte C_6 - C_{30} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl-, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl-, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^8 sind Reste wie Phenyl-, Naphthyl-,
- 20 Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R^3 sind die Reste Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(penta-fluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

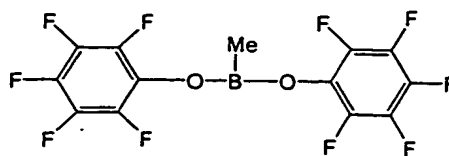
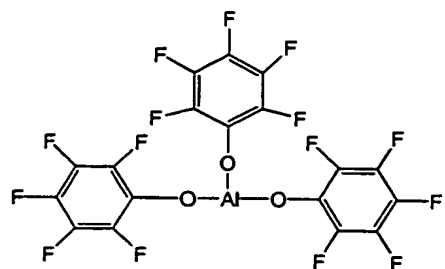
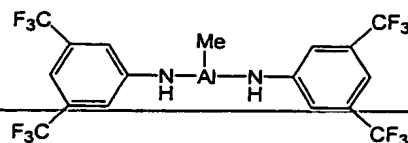
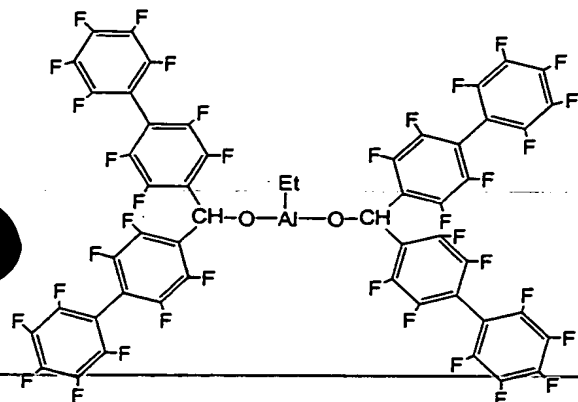
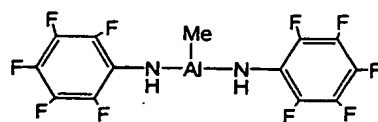
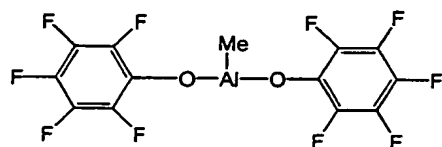
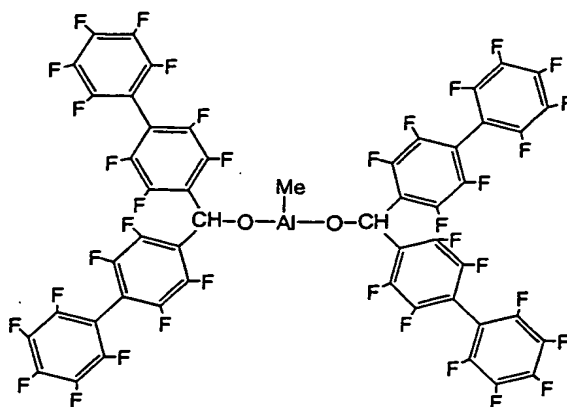
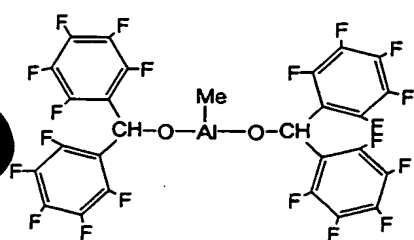
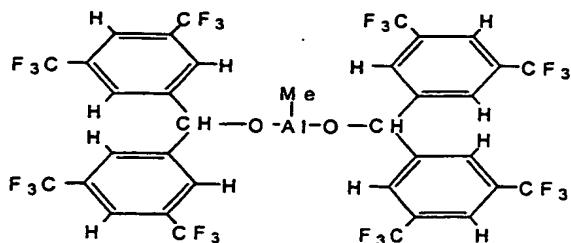
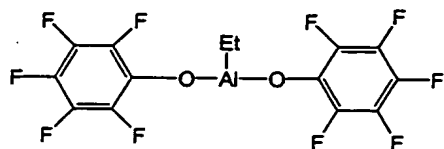
25

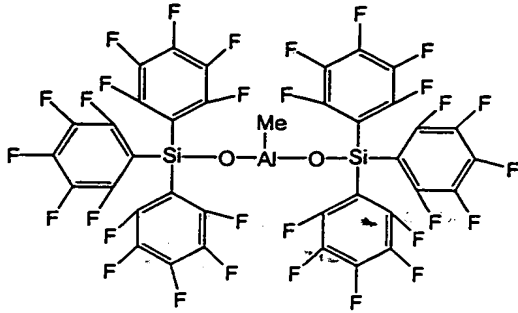
Ganz besonders bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindungen der Formel (II) sind solche, in denen X für Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe, M^2 für Aluminium oder Bor steht.

Nicht einschränkende Beispiele zur Verdeutlichung der Formel II (können auch

30 unfluoriert sein):

6 22.6.00



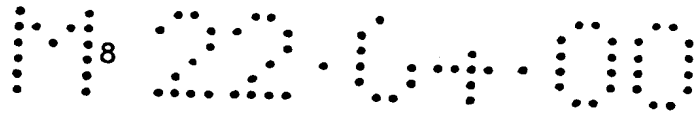


Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 , um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 μm .

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B.



Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

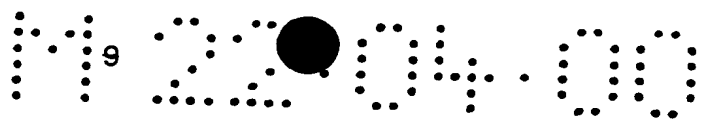
Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der

Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führt. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie

Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B.

aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind

möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.



Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen der Formel (I) können zusammen mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet werden. Als Organometallübergangsverbindung werden z.B.

Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind,

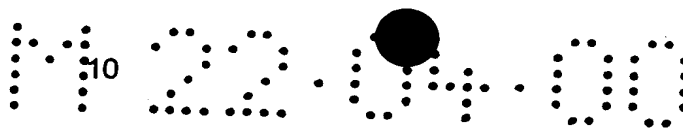
Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige

Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden

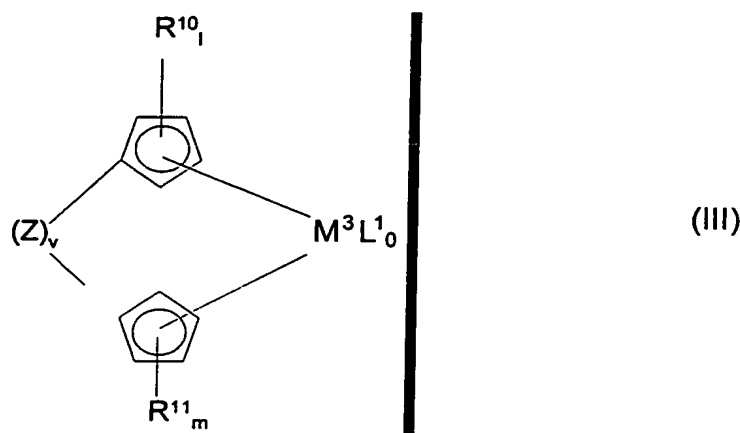
enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. Und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe),

wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem.

Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.



Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (III),



worin

M^3 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

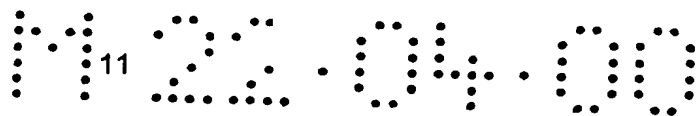
R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -

kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl, oder R^{10} eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl,

fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^{10} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^{10} und die sie verbindenden

Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl, oder R^{11} eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl,



C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₅-C₂₄-Alkylheteroaryl, C₅-C₂₄-Alkylheteroaryl C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so miteinander verbunden sein,

5 daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des

Cyclopentadienytringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für v = 0, und l gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

10 L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹⁶, SR¹⁶, OSi(R¹⁶)₃, Si(R¹⁶)₃, P(R¹⁶)₂ oder N(R¹⁶)₂ bedeuten, worin R¹⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, 15 Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden

20 Cyclopentadienytringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M⁴R¹³R¹⁴, worin M⁴ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl

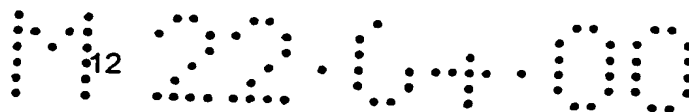
25 bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹⁰ und/oder R¹¹ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

30

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III),

insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide

Cyclopentadienytringe so substituiert sind, daß sie einen Indenytring darstellen. Der



Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

5

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

10

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)
zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium
- 25 [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorozirkonium
- 30 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorohafnium
- [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorotitan

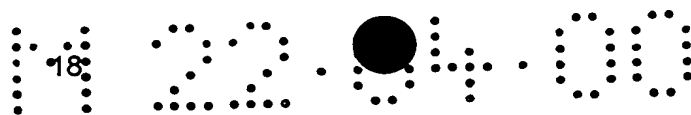
- 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 5 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- 10 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan
- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
- (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
- 15 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
- 20 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
- Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
-
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid



- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl
10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
-
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
 30 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
 Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
- 5 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
- Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl
- Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
- 10 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl-indenyl)titandimethyl
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
- Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
- Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)
- zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)
- zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)



zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)

5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)

15 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-

25 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-



indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-

5 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)

15 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)

20 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-

25 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-

indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)

5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-

15 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-

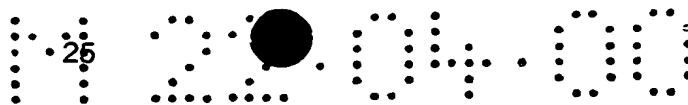
25 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid



Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-

indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)

5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
15 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
25 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-

- indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
 indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
 5 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
 indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
 indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
 indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
 15 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)
 zirkoniumdichlorid
 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
 25 cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
-
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
 cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
 cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-
 indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-
 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-

trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-

trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-

5 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-

15 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-

25 indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-
5 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-
indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
15 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
25 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-
tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-

indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-

5 butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)

15 zirkoniumdichlorid

Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)

30 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

10 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

20 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

30 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-



indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-

indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

15 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

25 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment „-zirkonium-dichlorid„ die Bedeutungen

- 5 Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
- 10 Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
- 15 Zirkonium-monochloro-monophenolat
Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
- 20 Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)
- 25 Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
- 30 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)

5 Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)

Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)

Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)

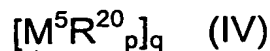
Zirkonium-monochloro-mono-methyl

10 Zirkonium-monochloro-mono-benzyl

Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene.

15 Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.

20 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich noch eine Organometallverbindung der Formel (IV)



25 worin M^5 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium, insbesondere Aluminium, ist

R^{20} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7 - C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe, bedeutet,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

30 q eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthalten.

Bei den Organometallverbindungen der Formel (IV) handelt es sich ebenfalls um neutrale Lewissäuren

Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (IV) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan, o-Tolylalan.

10

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis Base der Formel (I) und einer Organobor- oder Organoaluminiumverbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (III) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV).

15

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

20

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (IV) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer kokatalytisch wirkenden Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel

25

30

(II), umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel (I) mit einer oder mehreren

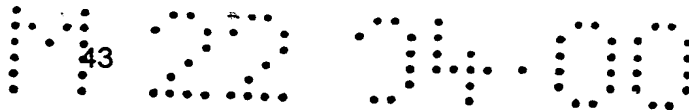
5 cokatalytisch wirksamen Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel (II), umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung.

10 Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Die Zugabe der einzelnen
15 Komponenten kann aber auch in jeder anderen Reihenfolge durchgeführt werden. Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (III) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) in einem oben beschriebenen
20 Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (IV), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung
der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV) beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10^{-2} : 1. Das modifizierte

25 Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden.

Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) ohne vorherige
30 Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (IV) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (III) beträgt vorzugsweise 10g : 1 μmol bis 10^{-2}g : 1 μmol . Das stöchiometrische



Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (V) zu der kokatalytisch wirkenden chemischen Verbindung der Formel (II) beträgt $100 : 1$ bis $10^{-4} : 1$, vorzugsweise $1 : 1$ bis $10^{-2} : 1$.

- 5 Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen
- 10 Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

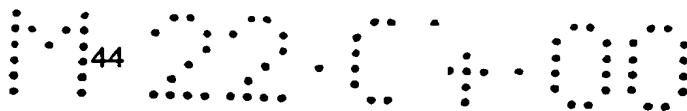
15

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ polymerisiert, worin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten

- 20 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^{α} und R^{β} mit den sie

- verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen,
- 25 Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

- Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem
- 30 oder mehreren C_3-C_{20} -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C_4-C_{20} -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.



Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase
5 oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das
10 Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

15 Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

20 Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisations- system selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisations- system mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

25 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf
30 das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten

chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium,

10 Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und 15 Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum 20 verwendet werden, z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Polymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearyl-anthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von 25 Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der 30 Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung

aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

- 5 Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallozenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an
- 10 Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

- 15 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzelnen Reaktions-
- 20 mischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Beispiel 1: Synthese von Bis(pentafluorophenyloxy)methylalan (1)

- 25 5.2 ml Trimethylaluminium (2M in Exxol, 10.8 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.0 g (21.6 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt.
- 30 Es resultiert eine farblose Lösung (0.14 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorophenyloxy)methylalan.
- ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -160.5 ppm (m, 4F, o-C₆F₅); -161.8 ppm (m, 2F, p-C₆F₅); -166.3



ppm (m, 4F, m-C₆F₅).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.4 ppm (s, 3H, CH₃).

5 Beispiel 2: ~~Synthese von~~ Bis(pentafluorophenyloxy)ethylalanin (2)

5.0 ml Triethylaluminium (2.1 M in Vasol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.0 g (21.0 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft.

- 10 Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es resultiert eine farblose Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorophenyloxy)ethylalanin.

¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -160.9 ppm (m, 4F, o-C₆F₅); -162.1 ppm (m, 2F, p-C₆F₅); -167.3

- 15 ppm (m, 4F, m-C₆F₅)

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.5 ppm (t, 3H, CH₃), 1.6 ppm (q, 2H, CH₂).

Beispiel 3: ~~Synthese von~~ Bis(pentafluoroanilin)methylalanin (3)

- 20 5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.8 g (21.0 mmol) Pentafluoroanilin in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft.

- Man rührt 15 Minuten bei -40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt.
25 Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluoroanilin)methylalanin.

¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -162.9 ppm (m, 4F, o-C₆F₅); -164.1 ppm (m, 2F, p-C₆F₅); -171.3 ppm (m, 4F, m-C₆F₅)

¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.4 ppm (t, 3H, CH₃), 5.6 ppm (s, 1H, NH).

30

Beispiel 4: Synthese von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylen)methylalanin (4)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol



vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.6 g (21.0 mmol) Bis(pentafluorophenyl)carbinol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei

- 5 Raumtemperatur nachgerührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenmethylan.

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -140.6$ ppm (m, 4F, o- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -151.7 ppm (m, 2F, p- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -159.5 ppm (m, 4F, m- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.2$ ppm (s, 1H, CH).

10

Beispiel 5: Synthese von Bis(bis(3,5 trifluoromethyl)anilin)methylan (5)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4.8 g (21.0 mmol) 3,5

- 15 Bis(trifluoromethyl)anilin in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird vier Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Es resultiert eine gelbliche klare Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von
- 20 Bis(bis(3,5 trifluoromethyl)anilin)methylan.

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -61.5$ ppm (s, 12F, CF_3).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.5$ ppm (s, 1H, NH), 6.3 ppm (s, 2H, Ar-H), 7.2 ppm (s, 1H, Ar-H).

25

Beispiel 6: Synthese von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methylan (6)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.0 g (21.0 mmol)

- 30 Nonafluorodiphenyl-1-ol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Man rührt 30 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird einer Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte



abfiltriert. Es resultiert eine klare Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methylan.

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -134.0$ ppm (m, 2F, 2,2'-F); -137.2 ppm (m, 2F, 3, 3'-F); -154.6 ppm (m, 2F, 4, 4'-F); 157.0 ppm (m, 1F, 6-F); 161.7 (m, 2F, 5, 5'-F).

5 ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.3$ ppm (s, 3H, CH_3).

Allgemeine Beschreibung der Trägerung, Katalysatorherstellung und Polymerisationsdurchfhrung

10

A. Trägerung:

14.0 g SiO_2 (XPO 2107, Fa. Grace, getrocknet bei 600°C im Argonstrom) werden in 20 ml Toluol vorgelegt, 2.6 ml N,N -Dimethylanilin (20.80 mmol) zugetropft und zwei
15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei 0°C 20.80 mmol des entsprechenden Cokatalysators, gelöst in 40 ml Toluol, zugegeben. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Suspension zwei Stunden bei dieser Temperatur. Die entstandene bläuliche Suspension wird abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Toluol und anschließend mit dreimal 100 ml n -Pentan gewaschen. Danach
20 wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es resultiert das geträgerte Cokatalysatorsystem welches ausgewogen wird.

B. Herstellung des Katalysatorsystems

25 Zu einer Lösung von 50 mg (80 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol werden 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700 μmol) zugegeben und die Lösung 1.5 Stunden bei RT gerührt. Anschließend werden ~ 960 $\mu\text{mol/g}$ [SiO_2] des unter A Trägerung hergestellten Cokatalysators portionsweise zugegeben. Die Lösung wird ~ 30 Minuten bei
30 Raumtemperatur gerührt. Danach entfernt man das Lösemittel im Ölpumpenvakuum. Es resultiert ein hellrotes freiflieendes Pulver.

Polymerisation

Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wird die entsprechende Menge des unter B hergestellten geträgerten Katalysatorsystems ($6 \mu\text{mol}$ Metallocen) in 30 ml

5 Exxol resuspendiert.

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm^3 -Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm^3 flüssigem Propen befüllt. Dann wurden 0.5 cm^3 einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm^3 Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten

10 gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben.

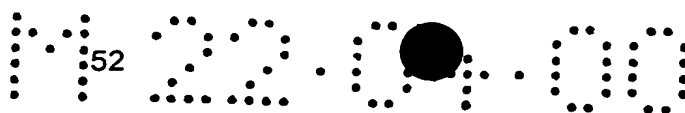
Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt ($4^\circ\text{C}/\text{min}$) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Reaktor

15 zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer.

Polymerisationsergebnisse

Getr. Katalysatorsystem hergestellt aus Beispiel:	1	2	3	4	5	6
Metalloccnmenge [mg]	50	50	50	50	50	50
Metalloccn (μmol)	80	80	80	80	80	80
Cokatalysator (μmol)	960	960	960	960	960	960
Einwaage SiO_2 [g]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Auswaage SiO_2 [g]	19.95	19.28	19.46	23.60	21.49	23.49
Einwaage geträgerter Cokatalysator [mg]	923	1074	1000	1074	893	997
Auswaage Katalysator- system [mg]	975	1124	1050	1124	943	1047
Einwaage Katalysator- system für Polymeri- sation [mg] [6 μmol Metalloccn]	73	85	79	85	71	79
Dauer (min)	60	60	60	60	60	60
PP (kg)	0.622	0.480	0.484	0.589	0.281	0.589
Aktivität ¹⁾	166	128	129	157	75	157

5 ¹⁾ Aktivität: kg (PP) / g Metalloccn x h



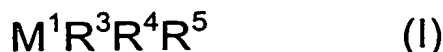
Patentansprüche:

HOE 99/F 023

1. Katalysatorsystem enthaltend

A) mindestens ein Metallocen,

5 B) mindestens eine Lewis Base der Formel I



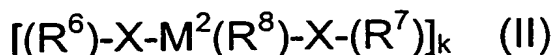
worin

R^3, R^4, R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} Alkyl-, C_1 - C_{20} Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} Aryl-, C_6 - C_{40} Halogenaryl-, C_7 - C_{40} Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste R^3, R^4 und R^5 über C_2 - C_{20} Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

M^1 ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

15 C) mindestens einen Träger

D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

20 R^6, R^7 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine SiR_3^9 -Gruppe bedeutet,

25 wobei R^9 eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sein kann,

R^8 kann gleich oder verschieden zu R^6 und R^7 , ein Wasserstoffatom, ein

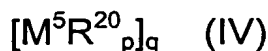
30 Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy,

C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder eine OSiR⁹₃-Gruppe bedeutet,

X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,

5 M² ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet
aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
10 zusätzlich noch eine Organometallverbindung der Formel (IV)



vorin

M⁵ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente
ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium; insbesondere
15 Aluminium; ist

R²⁰ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-
kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₂₀- Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-
alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe; bedeutet,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

20 q eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthält.

3. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder
mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche
1 oder 2.

25 4. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2
zur Herstellung eines Polyolefins.

Katalysatorsystem

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehen aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und
- 10 dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt .

THIS PAGE BLANK (USPTO)